1893

Ein Beitrag
zur Chemie des Farbstoffes der gemeinen Wandflechte

(Physcia parietina Körb.).

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten medicinischen Facultät

der Kaiserlichen Universität zu Jurjew

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Rudolf Lilienthal.

Ordentliche Opponenten:

Magister N. Kromer. — Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Jurjew.
Druck von C. Mattiesen.
1893.

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 19 Октября 1893 г.

№ 820. Деканъ: С. Васильевъ.

Ihrer Hochwohlgeboren

der Frau L. Wagner

geb. von Loesch

in vorzüglichster Hochachtung und

innigster Dankbarkeit

gewidmet.

Bei Veröffentlichung vorliegender Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, allen meinen academischen Lehrern für die genossene wissenschaftliche Ausbildung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Insbesondere gilt derselbe meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Prof. Dr. G. Dragendorff, der mich nicht nur bei der Ausführung vorliegender Arbeit mit Rat und Tat unterstützte, sondern mir auch stets im vollsten Masse seine Güte und Freundlichkeit erwiesen hat.

Herrn Prof. Dr. R. Kobert bitte ich, für das Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat, sowie für die Ausführung der pharmakologischen Experimente, meinen wärmsten Dank entgegennehmen zu wollen.

Meinen lieben Collegen, Mag. N. Kromer, Assistenten am pharmaceutischen Institut, bitte ich, für vielfache Liebenswürdigkeiten meinen besten Dank anzunehmen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0084

Eine im Jahre 1809 von dem Nordhauser Arzte Sander [1]) veröffentlichte Arbeit über die Wandflechte war die Veranlassung zu einer Reihe von Untersuchungen über diese bis dahin kaum beachtete Drogue.

Sander pries die Wandflechte als ein vorzügliches Ersatzmittel der Chinarinden an, die damals durch die Kontinentalsperre unglaublich hoch im Preise standen. Da nach Sander die Wandflechte die Chinarinden sogar an wirksamen „Heilkräften“ übertreffen sollte, war natürlich das Interesse an dieser überall vorkommenden Flechte in hohem Grade erregt.

Als eine der ersten Arbeiten hierüber ist die an unserer Hochschule von Monkewitz [2]) verfasste Dissertation zu verzeichnen.

Monkewitz untersuchte die Flechte vom Sander'schen Standpunkte aus und kam zu dem

---

1) Ueber die Wandflechte etc. Sonderhausen. Verlag v. Voigt.
2) Chem. Untersuchung der Wandflechte. Diss. Dorpat 1817.

Resultat, dass die Wandflechte kein Surrogat der Chinarinden sei.

Fast gleichzeitig mit Monkewitz hatte Schrader [1]) die Flechte eingehend untersucht.

Schrader erhielt durch Behandeln derselben mit Weingeist und Aether einen, in diesen Lösungsmitteln löslichen, gelben, krystallinischen Körper, der durch Alkalien gerötet wurde.

Bei genauerer Beobachtung fand Schrader den Körper nicht einheitlich, sondern aus einem gelben und farblosen Körper zusammengesetzt, die er aber nicht trennen konnte.

Auch Herberger [2]), der die Flechte untersuchte, fand zwei krystallinische Farbstoffe, die er, ihrer Färbung entsprechend, als Parmelgelb und Parmelroth bezeichnete.

Herberger unterwarf die Flechte so lange successiver Behandlung mit heissem Alkohol bis aller gelbe Farbstoff aus derselben verschwunden war. Aus dieser intensiv gelb gefärbten Tinktur erhielt er durch langsames Verdunsten, nachdem vorher die harzigen Bestandtheile in der Kälte ausgeschieden waren, die obengenannten Farbstoffe, die durch kochen-

1) Berl. Jahrb. f. Pharm. XX, pag. 44.
2) Buchners Repert. f. d. Pharm. Bd. 47, pag. 179.

des Wasser, worin sich das Parmelrot löste, trennbar waren. Parmelgelb war in der Flechte zu 3,5 % enthalten, Parmelroth nur zu 0,5 %.

Die Krystalle von Parmelgelb, waren, zerrieben, von goldgelber Farbe, löslich in Alkohol und Aether. Mit Aetzkalk behandelt, gaben sie erst eine karminrote, dann violette Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure löste blutrot, unter Bildung eines roten Harzes.

Das Parmelrot war unzersetzt sublimirbar, stärker erhitzt blähte es sich etwas auf und die weisslichen Dämpfe röteten Lackmuspapier.

Das Parmelrot bildete kleine rote Krystalle oder auch karminrothe Krusten, löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser.

Gegen conc. Schwefelsäure verhielt es sich wie das Parmelgelb, nur war die Lösung von lebhafterem Rot.

Auch in Alkalien lösten sich beide Substanzen mit roter Farbe.

Herberger bearbeitete eine hauptsächlich auf Bäumen gewachsene Flechte, die nach ihm zur Familie der „Parmeliaceen (Schildflechten), und zwar zur Gattung Parmelia Ach. (Schüsselflechte)“ gehörte.

Seine Beschreibung der Flechte ist folgende:

„Kreisrunder, lappiger, goldgelber, unten blasser Thallus, aus flachen, strahligen, an der

Spitze breiten und krausgekerbten Lappen gebildet; dunkel-gelbe, schwach gerandete Schüsseln. Im feuchten Zustande hat sie stets ein grünliches Ansehen.“

Rochleder und Heldt[1]) untersuchten eine, aus der Umgegend von Giessen, von Bäumen gesammelte Flechte, aus der sie einen gelben krystallinischen Farbstoff isolirten.

Sie bedienten sich zur Extraction des Farbstoffes einer alkoholischen Kalilauge, deren Anwendung sie folgendermassen beschrieben:

„Nachdem diese (die Lauge) mit der Flechte einige Zeit in Berührung gestanden hat, wird die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit abgegossen und durch Leinen geseiht; hierauf mit Essigsäure neutralisirt, wobei der Farbstoff in gelben voluminösen Flocken gefällt wird, welche durch Decantiren mit Wasser gewaschen werden, so lange dieses etwas daraus auflöst. Durch abermaliges Aufnehmen in einer alkoholischen Kalilösung und Fällen mit Essigsäure entfernt man eine kleine Menge noch anhaftenden, klebrigen, grünen Harzes.

Der mit Wasser gewaschene und bei 100° C. getrocknete Niederschlag wird mit einer kleinen Menge wasserfreien Alkohols gekocht, und die

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 48, pag. 12.

filtrirte, gelbe Lösung dem langsamen Erkalten überlassen, wobei sich der grösste Teil des Gelösten, in Gestalt von sternförmig gruppierten, goldgelben, metallisch glänzenden Nadeln abscheidet."

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten sie die Substanz, in äusserst geringer Menge, analysenrein.

Rochleder und Heldt erhielten durch Verbrennen des Farbstoffes, den sie Chrysophansäure nannten, im Mittel 68,5 % Kohlenstoff und 4,5 % Wasserstoff, worauf hin sie, für die Chrysophansäure, die Formel $C^{10}H^8O^3$ aufstellten, die 68,12 % Kohlenstoff und 4,54 % Wasserstoff voraussetzte.

Die von Herberger unter dem Namen Parmelrot beschriebenen roten Krystalle konnten von Rochleder und Heldt nicht beobachtet werden.

Ihre Analysen sprachen überhaupt gegen die Möglichkeit, dass die Chrysophansäure ein Gemenge zweier verschiedener Farbstoffe sei.

Nach Thomson[1]) wird der Farbstoff, von ihm Parietin genannt, am leichtesten aus der „gelben Parmelia" dargestellt, wenn man die Flechte wenige Minuten gelinde mit Wein-

1) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 53, pag. 252.

geist kocht, diesen abfiltrirt und frischen aufgiesst, bis der Farbstoff gänzlich aufgenommen zu sein scheint.

Sobald die Flüssigkeit durchs Filter gegangen ist, setzen sich glänzende Blättchen von Parietin ab.

Thomson fand die procentische Zusammensetzung desselben aus 63,82 % Kohlenstoff und 4,25 % Wasserstoff bestehend, woraus er die Formel $C^{40} H^{16} O^{14}$ für das Parietin berechnete.

Inzwischen hatten Möller und Strecker[1]) die von Bebert[2]) aus der Cetraria vulpina isolirte und mangelhaft beschriebene Vulpinsäure einer erneuten chemischen Untersuchung unterworfen.

Sie bearbeiteten die in Norwegen oft vorkommende und dort, mit Krähenaugen gemischt, als Wolfsgift benutzte Cetraria vulpina (Lichen vulpinus L.).

Die Säure stellten sie sich aus der Flechte nach der Methode von Stenhouse[3]) durch Maceration mit verdünnter Kalkmilch dar.

Möller und Strecker erhielten den Farbstoff durch Umkrystallisiren aus heisser

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, pag. 56.
2) Journ. de Pharm. XVII, 696. 1831.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, pag. 57.

aetherischer Lösung in gelben durchsichtigen Nadeln.

Bei langsamer Verdunstung dieses Lösungsmittels schied sich die Säure in gut ausgebildeten schwefelgelben Krystallen, des monoklinometrischen Systems, ab.

Die Ausbeute betrug 12 %.

Die Vulpinsäure war nach ihnen in absolutem kochendem Alkohol schwer löslich, fast unlöslich in verdünntem Weingeiste und ganz unlöslich in kaltem wie in kochendem Wasser.

Ziemlich leicht löslich in Chloroform.

Die Vulpinsäure schmolz bei 148 ° C. und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch.

Höher erhitzt war die Säure unter Hinterlassung eines unbedeutenden, verkohlten Rückstandes sublimirbar.

Zur Analyse verwandten Möller und Strecker eine bei 100 ° C. getrocknete Substanz, die mit Kupferoxyd, im Sauerstoffstrome verbrannt, im Mittel 70,6 % Kohlenstoff und 4,3 % Wasserstoff gab.

Die Formel der Vulpinsäure ist nach ihnen $C^{38} H^{14} O^{10}$.

Möller und Strecker fanden die Vulpinsäure in warmen wässerigen Lösungen von Kalihydrat, kohlensaurem Kali, Amoniak und Barythydrat mit gelber Farbe leicht löslich.

Beim Erkalten der Lösung schieden sich die vulpinsauren Salze krystallinisch aus, die in Wasser äusserst leicht löslich waren.

Die Salze der Schwermetalle liessen sich durch Umsetzung aus dem Kalisalz darstellen.

Beim Erhitzen der Vulpinsäure mit Barythydrat beobachteten sie eine Zersetzung derselben.

Nach kurzem Kochen am Rückflusskühler begann sich die klare gelbe Lösung unter Entfärbung, durch Abscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers, zu trüben, während sich zugleich, im oberen Teil der Steigröhre, eine leichtflüchtige Flüssigkeit verdichtete, die besonders aufgefangen wurde.

Die krystallinische Ausscheidung erwies sich bei der Analyse als oxalsaures Baryum, die leichtflüchtige Flüssigkeit als Methyalkohol und aus dem Filtrate schied sich beim Einengen desselben die Alphatoluylsäure krystallinisch ab.

Möller und Strecker fanden diese identisch mit der von Cannizaro [1]) aus dem Cyanbenzyl dargestellten Phenylessigsäure.

Wurde zur Zersetzung der Vulpinsäure, anstatt Barythydrat, Kalilauge angewandt, so erhielten sie als Zersetzungsprodukte, Oxatolylsäure, Methylalkohol und Kohlensäure.

1) Jahresber. f. Chem. etc. 1855, 622.

Die Oxatolylsäure erlitt durch kochende Kalilauge eine weitere Zersetzung, indem sie in Oxalsäure und Toluol zerfiel.

Auch die Alphatoluylsäure spaltete sich, mit Kalkhydrat erhitzt, in Kohlensäure und Toluol.

In beiden Fällen waren die Endprodukte der Zersetzung dieselben, da sowohl nach der ersten, wie zweiten Methode verfahren, Toluol, Oxalsäure, Kohlensäure und Methylalkohol auftraten.

Möller und Strecker fanden in der Flechte, ausser der Vulpinsäure, noch eine in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz, die auch von saurer Natur war und sich sehr schwer in Alkohol löste.

Die Ausbeute an dieser Substanz war eine so geringe, dass sie eine Beschreibung derselben unterlassen mussten.

Kehren wir nunmehr zur Literatur der Wandflechte zurück.

Stein [1]) verwandte zu seinen Analysen eine Flechte, die auf Sandsteinfelsen in der sächsischen Schweiz gewachsen war und nach Dr. Reichenbach nicht vollkommen identisch mit der auf Bäumen wachsenden Physcia parietina war.

Er gewann aus dieser, über ein Jahr gelagerten Flechte, durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, einen gelben krystallinischen Körper,

1) Archiv f. Pharm. Bd. 118. pag. 230.

der mit der Chrysophansäure von Rochleder und Heldt nicht genau übereinstimmte und den er deshalb Chrysopikrin nannte.

Das Chrysopikrin war nach Stein in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und gehörte zu den beständigen organischen Verbindungen.

Auch in Alkohol und Aether war es nach ihm löslich und zwar in 376 Teilen 80 % Weingeistes bei gewöhnlicher Temperatur und in 200 Teilen bei Siedehitze, fast ganz unlöslich aber in Wasser.

Das Chrysopikrin schmeckte, nach Stein, stark bitter und hatte die Farbe von Kalium bichromat, falls es aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirt war; weniger rot erhielt er es aus Alkohol.

In wässerigen Lösungen der Hydrate des Kaliums, Natriums und Ammoniums war das Chrysopikrin mit goldgelber Farbe löslich und wurde hieraus wieder durch eine Säure ausgefällt.

Conc. Schwefelsäure löste das Chrysopikrin mit tiefroter Farbe.

Die weingeistige Lösung des Chrysopikrins wurde durch basisches Bleiacetat getrübt und es setzte sich ein hellgelber Niederschlag ab, während durch neutrales Bleiacetat keine Reaction eintrat.

Alkalische Kupferlösung wurde durch die Substanz nicht reducirt.

Kochte Stein das Chrysopikrin mit einer Chlorkalklösung, so entstanden als Zersetzungsprodukte ein rotes, bittermandelartig riechendes Oel und ein lebhaft rot gefärbtes Harz, welches in absolutem Alkohol und Aether löslich war und scharf kratzend schmeckte. Auch durch Barytwasser beobachtete er eine Zersetzung des Chrysopikrins, wobei Kohlensäure entwich und ein neuer säureartiger Körper entstand, der aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. Bei 105° C. fand eine partielle Schmelzung des Chrysopikrins statt und erst bei 140° C. war dieselbe vollständig. Stärker erhitzt sublimirte es, wobei ein an Benzoe erinnernder Geruch wahrgenommen wurde. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte das Chrysopikrin in quadratischen Prismen. Eine wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirte und bei 100° C. getrocknete Substanz gab, verbrannt, im Mittel 70,69 % Kohlenstoff und 4,4 % Wasserstoff, aus welchen Zahlen Stein die Formel $C^{30}H^{11}O^{8}$ für das Chrysopikrin berechnete.

Da Stein in dem Chrysopikrin einen von der Chrysophansäure wesentlich verschiedenen Körper gefunden hatte und durch die Elementaranalyse Zahlen erhielt, die mit den von Möl-

ler und Strecker bei der Vulpinsäure gefundenen fast genau übereinstimmten, so stellte Bolley [1]) Versuche an, um sich zu überzeugen, ob nicht das Chrysopikrin identisch mit der Vulpinsäure wäre und fand seine Voraussetzung bestätigt. Bolley verwandte zu seinen vergleichenden Untersuchungen eine Vulpinsäure, die ihm von Kinkelin aus der in den Walliser und Bündtner Alpen reichlich wachsenden Flechte Evernia vulpina (Syn. Cetraria vulpina) dargestellt worden war.

Bolley wiederholte mit dieser Vulpinsäure alle von Stein für das Chrysopikrin angegebenen Reactionen und fand keinen Unterschied zwischen beiden, worauf hin er den Farbstoff der Parmelia als identisch mit der Vulpinsäure erklärte.

Aus Obigem erklären sich die widersprechenden Angaben über den Farbstoff der Wandflechte, die bald Chrysophansäure, bald Vulpinsäure enthalten soll.

Um vielleicht Klarheit in diese Frage zu bringen, trug mir Herr Prof. Dr. G. Dragendorff auf, die hier überall vorkommende Flechte einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

---

1) Arch. f. Pharm. Bd. 128, pag. 152.

Das Material zu der nachstehenden Arbeit habe ich im Herbste 1891 in Dorpat und nächster Umgebung von Bäumen sammeln lassen. Die Hauptmenge der Flechte stammt von den alten Weidenstämmen der sogenannten dritten Techelferschen Allee.

Obgleich die Flechte hier in reichlicher Menge angetroffen wird, so war das Sammeln derselben doch mit Schwierigkeiten verknüpft, da schwierig geeignete Sammler hierzu zu erlangen waren. Das Sammeln musste bei feuchtem Wetter unternommen werden, da die Flechte sonst sehr fest dem Substrate anhaftet und durch Zerbröckeln grösstenteils verloren geht.

Bei Feststellung der Art hat mir mein Commilitone Cand. bot. K. Kupfer in liebenswürdiger Weise geholfen, wofür ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank ausspreche.

Darnach ist es die Physcia parietina L. (Physcia Körb.), die zur Familie der Parmeliaceae Hook., Gattung Physcia Schreb. gehört.

Bruttan[1]) beschreibt die Flechte wie folgt: „Thallus grünlichgelb oder dottergelb, häutig, kreisrund, dachziegelförmig-gelappt, in

1) Arch. für d. Naturkunde Liv-, Est- u. Kurlands. Bd. XVII, pag. 220. 1870.

der Mitte oft runzlig-warzig, mit gefalteten, gerundeten, kerbig-eingeschnittenen peripherischen Lappen, unterseits blasser oder weisslich; mit erhabenem, ganzem Rande; Sporen elliptisch, polarisch-zweizellig, ungefärbt, 12 bis 15 mm lang, zweimal so lang als dick, in weiten bauchigen Schläuchen."

Die hier auf Bäumen und alten Holzwänden wachsende Art ist mit der auf Granitsteinen vorkommenden botanisch identisch.

Bestimmung der anorganischen Bestandteile.

Die Wandflechte enthielt im Mittel 4,68 % anorganischer Bestandtheile, die gröstenteils aus Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd bestehen. Von dieser Zahl ist der der Flechte oft in beträchtlicher Menge anhaftende, mechanisch nicht entfernbare feine Sand in Abzug gebracht worden. Im Nachstehenden gebe ich nur von der auf Granitsteinen wachsenden Flechte eine vollständige Aschenanalyse. Die Asche der auf Granitsteinen vorkommenden Art ist mit I bezeichnet, die der auf Bäumen und alten Holzwänden wachsenden Arten mit II und III.

Die Aschen besassen folgende Zusammensetzungen:

		I	II	III
K^2O	=	8,36 %	7,89 %	5,82 %
Na^2O	=	1,20 %	6,21 %	5,36 %
MgO	=	7,70 %	—	—
CaO	=	10,56 %	—	—
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	=	25,39 %	—	—
SiO^2 (in NaOH lösl.)	=	31,15 %	25,35 %	28,97 %
SO^3	=	6,71 %	10,61 %	6,12 %
P^2O^5	=	8,16 %	12,08 %	7,93 %
Cl		in Spuren	—	—
Asche überhaupt:		4,92	4,39 %	4,73 %

Thomson [1]) hat gleichfalls die Asche der Wandflechte (Parmelia parietina Hook.) analysirt und ein im Wesentlichen anderes Resultat erzielt. Nach ihm enthält die Flechte 6,75 % Asche, die folgende Zusammensetzung hat:

	I	II
Kieselsäure	68,46 %	64,62 %
Lösliche Salze, bestehend aus schwefelsaurem und phosphorsaurem Natron und Chlornatrium	0,75 %	—
Thonerde und phosphorsaure Thonerde	—	0,83 %
Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk	22,04 %	34,55 %
Kohlensaurer Kalk	8,75 %	—

1) Bd. 53, pag. 256

Thomson analysirte zwei verschiedene „Sorten“ der Flechte, die wahrscheinlich aus einer auf Bäumen gewachsenen und einer auf Steinmauern vorkommenden Art bestanden, da er in seiner Abhandlung von solchen spricht. Fast scheint es mir, als ob Thomson bei seinen Analysen den Sand nicht in Abzug gebracht hat, da er mehr wie das Doppelte der von mir gefundenen Kieselsäure in Rechnung gezogen hat.

Darstellung des Farbstoffes.

Zur Gewinnung des Farbstoffes wandte ich anfangs auch Alkohol an, was aber wenig vorteilhaft war, da derselbe mit dem Farbstoffe, zugleich eine Menge Chlorophyll und andere Flechtenbestandteile löste. Auch konnte nur mit starkem, kochendem Alkohol operirt werden, da sich der Farbstoff sehr schwer in kaltem löste, was daher zugleich mit grossen Verlusten am Lösungsmittel verknüpft war. Ausserdem gelang es mir, nach dieser Methode, nur einen kleinen Teil des Farbstoffes rein zu gewinnen, während der grösste Teil in den Verunreinigungen zurückblieb.

Die Methode von Rochleder und Heldt, welche alkoholische Kalilauge anwenden lässt,

schien mir im vorliegenden Falle nicht angebracht, da ja die Darstellung der Chrysophansäure aus dem Chrysarobin, nach Liebermann, hierauf beruht und ich Gefahr lief, hierbei statt der in der Pflanze praeformirten Substanz ein Zersetzungsproduct zu erhalten. Nach zahlreichen Versuchen fand ich Benzol als das geeigneteste Lösungsmittel, weil es den Farbstoff der Flechte schon bei gewöhnlicher Temperatur entzieht und verhältnissmässig wenige Verunreinigungen mit in Lösung bringt. Die Extraction der auf mechanischem Wege sorgfältig gereinigten Flechte geschah in einem Verdrängungsapparate, wobei solange Benzol nachgegossen wurde, bis dieses farblos ablief.

Benzol entzieht der Flechte ausser dem Farbstoffe noch in Petrolaether leichtlösliche, wachsartige Stoffe, während Chlorophyll, der Hauptbestandteil der Alkoholauszüge, fast ungelöst bleibt. Da sich der Farbstoff in Petrolaether sehr schwer löst, so behandelte ich den Benzolrückstand so lange mit demselben, bis dieser beim Verdunsten ausser geringen Spuren des in Lösung gegangenen Farbstoffes weiter keinen schmierigen Rückstand hinterliess. Der so gereinigte Farbstoff wurde hierauf wiederholt aus heissem Benzol um krystallysirt und schliesslich auf dem Filter mit Aether ausgewaschen, um etwaige,

den Krystallen noch anhaftende Verunreinigungen zu entfernen.

Die Ausbeute an Farbstoff betrug nach dieser Methode 0,5%, während ich als Mittel dreier quantitativer Versuche, wobei die reine, feingepulverte Flechte im Soxhlet'schen Apparat mit Benzol extrahirt wurde, 0,89% fand.

Der Unterschied rührt daher, dass es unmöglich ist, die Flechte in grösserer Menge so rein zu erhalten, wie es bei den quantitativen Versuchen, mit kleinen Mengen der Fall war, wo ausserdem noch der früher erwähnte feine Sand in Abzug gebracht wurde.

Herberger fand 4%, während ich in keinem Falle, bei sorgfältigster Isolirung, eine derartige Ausbeute erzielen konnte. Es ist möglich dass eine in südlicheren Zonen gewachsene Flechte farbstoffreicher sein könnte, da ich wiederholt die Beobachtung machte, dass Flechten, welche der Sonne ausgesetzt sind, eine grössere Ausbeute gaben. Im Ganzen erhielt ich aus ca. 18 Kilo einer reinen Flechte 88,6 Gramm Farbstoff.

Eigenschaften des Farbstoffes.

Der aus Benzol umkrystallisirte Farbstoff besteht aus mikroskopisch kleinen, goldgelben Nadeln, die in dickerer Schicht die Substanz orangegelb

erscheinen lassen. Lässt man eine gesättigte Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten, so erhält man den Farbstoff in Form von goldgelb gefärbten, radialstrahligen Krystallaggregaten ausgebildet. Im convergenten Lichte betrachtet, erwiesen sich die einzelnen Nadeln als optisch zweiaxig, die Dispersion war symmetrisch und da ausserdem bei der Untersuchung im parallelen Lichte die Auslöschung durchweg gerade war, so ist das Krystallsystem des Farbstoffes rhombisch.

In verdünnter Kali- und Natronlauge löst sich die Substanz mit blutroter Farbe und wird aus diesen Lösungen durch jede Säure, selbst Kohlensäure wieder ausgeschieden. Auf Zusatz von conc. Kalilauge zu einigen Krystallen des Farbstoffes tritt zuerst eine Violettfärbung aut, welche auf Zugabe von Wasser in Himbeerrot übergeht. Wird der Farbstoff mit conc. Kalilauge zur Trockne eingedampft und dann vorsichtig erhitzt, so entsteht aus dem violetten Körper eine blaue Schmelze, aus der durch Salzsäure die Substanz in braunroten Flocken gefällt wird. Wässerige Lösungen kohlensaurer Alkalien wirken in der Kälte kaum ein, beim Kochen entsteht eine Rosafärbung. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff gleichfalls mit roter Farbe. Lässt man diese Lösung, einige Zeit in einem offenen Gefässe stehen, so scheidet

sich der Farbstoff in gelben Flocken wieder aus. Diese Ausscheidung beruht auf Wasseraufnahme der Schwefelsäure, denn durch Wasserzusatz erhält man die Ausscheidung sofort. Den hierbei von Herberger beobachteten roten, harzartigen Körper konnte ich bei meiner Substanz nicht wahrnehmen.

Durch Behandeln des Farbstoffes mit conc. Salpetersäure (1, 4 sp. G.) entsteht ein ziegelrotes Umwandlungsprodukt, in welchem Stickstoff nachgewiesen werden kann. Dieser Körper ist in Ammoniak mit violettroter Farbe löslich. Im Farbstoffe selbst konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt derselbe erst zu einer rotbraunen, ölartigen Flüssigkeit, die, stärker erhitzt, vollständig flüchtig ist.

Die sich hierbei entwickelnden, gelbgefärbten Dämpfe röten schwach blaues Lackmuspapier und setzen sich an einem kalten Gegenstande als nadelförmiges Sublimat ab. In alkoholischer Lösung erwies sich die Substanz als optisch inactiv und vollständig geschmacklos. Das Vorh. gegen rauchende NHO^3 wird später besprochen.

Schmelzpunktsbestimmung.

Den Schmelzpunkt der Substanz fand ich, im Mittel zahlreicher Versuche, bei 190° C. Die Bestimmungen wurden, ohne Benutzung der Thorpe-

schen Thermometercorrection im Luftbade unternommen. Hierzu verwandte ich, der besseren Beobachtung wegen, weite Reagensgläser, welche im Sandbade erhitzt wurden.

Die Substanz befand sich hierbei 4 cm. vom Boden des Reagensglases entfernt, auf einem Platinbleche, das an der Mitte des Quecksilbergefässes des Thermometers befestigt war, welches vermittelst eines Korkes in das Reagensglas hineinragte.

Der aus dem Reagensglase hervorragende Teil des Thermometers steckte in einer weiten, oben verschlossenen Glasröhre, die gleichfalls von erhitzter Luft erfüllt war, welche aus dem Inneren des Reagensglases hineinströmen konnte.

Um übereinstimmende Resultate zu erzielen, musste genau darauf gesehen werden, dass die einzelnen Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, da z. B. die geringste Verschiebung des Platinbleches gleich das Steigen oder Fallen des Schmelzpunktes zur Folge hatte.

Liebermann hat den Schmelzpunkt der Chrysophansäure bei 162° C. gefunden, während ich denselben, bei einem C. A. F. Kahlbaum'schen Praeparate, nach obiger Methode bestimmt, constant bei 153° C. fand. Ebenso hoch war der Schmelzpunkt einer von mir, nach der Vorschrift

von Liebermann, aus dem Chrysarobin dargestellten Chrysophansäure. Nach der Methode Liebermann's bestimmt, würde demnach der Schmelzpunkt meiner Substanz bei ca. 200° C. liegen.

Löslichkeitsbestimmungen.

Bei den Löslichkeitsversuchen wurde die bei 120° getrocknete Substanz 8 Tage lang mit dem Lösungsmittel, bei Zimmertemperatur, unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann schnell in ein gewogenes Wägefläschchen hineinfiltrirt und gewogen. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde wieder bei 120° C. getrocknet und bestimmt. Die nachstehenden Resultate sind das Mittel zweier Bestimmungen:

1) Chloroform: 23,25 grm Lösung hinterliessen 0,1055 grm Substanz = 1 : 221.

2) Aceton: 22,11 grm Lösung hinterliessen 0,05 grm Substanz = 1: 442.

3) Benzol: 14,768 grm Lösung hinterliessen 0,018 grm Substanz = 1 : 820.

4) Eisessig: 12,548 grm Lösung hinterliessen 0,0115 grm. Substanz = 1 : 1091.

5) Schwefelkohlenstoff: 27,345 grm Lösung hinterliessen 0,017 grm Substanz = 1: 1608.

6) Officineller Aether (0,72 sp. G.): 14,069 grm Lösung hinterliessen 0,003 grm Substanz = 1:4689.

7) Petrolaether: 34,943 grm Lösung hinterliessen 0,005 grm Substanz = 1 : 6988.

8) Absoluter Alkohol: 17,154 grm Lösung hinterliessen 0,0015 grm. Substanz = 1 : 11436.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Farbstoff zu den relativ schwerlöslichen, organischen Verbindungen gehört, denn selbst die Löslichkeit in Chloroform, dem besten Lösungsmittel, ist immerhin noch recht gering. Leider finden sich in der betreffenden Literatur keine Angaben über die Lösungsverhältnisse der Chrysophansäure, die mir, bei Vergleichung meiner Substanz mit dieser eine wichtige Handhabe geboten hätten.

Um diese Vergleichung aber dennoch zu ermöglichen und eine Lücke in der Kenntniss der Chrysophansäure auszufüllen, entschloss ich mich, auch ihre Löslichkeit in den angeführten Lösungsmitteln festzustellen. Weil es gewagt ist, sich auf ein käufliches Präparat zu verlassen, da von den chemischen Fabriken, unter dem Namen Chrysophansäure oft Chrysarobin in den Handel gebracht wird, hatte ich mir, wie schon angeführt, selbst ein Präparat dargestellt, welches auch zu diesen Versuchen das Material lieferte.

Dass mein Präparat mit dem Liebermann'schen identisch war, beweisen nachstehende Ana-

lysen. Unter den später angeführten Bedingungen verbrannt gaben:

I. 0,237 grm Substanz
0,61 „ CO^2 = 70,19 % C.
0,0915 „ H^2O = 4,28 % H.

II. 0,207 grm Substanz
0,527 „ CO^2 = 69,42 % C.
0,082 „ H^2O = 4,40 % H.

im Mittel 69,61 % C und 4,34 % H.

Liebermann[1]) hatte für die Chrysophansäure aus dem Chrysarobin, von der Formel: $C^{15}H^{10}O^4$

	berechnet:	gefunden:		R. Lilienthal:	
		I.	II.	I.	II.
C.	70,87 %	69,50 %	70,19 %	70,19 %	69,42 %
H.	3,94 %	4,22 %	4,21 %	4,28 %	4,40 %

Diese Chrysophansäure, mit den angeführten Flüssigkeiten behandelt, gab folgende Verhältnisszahlen:

1. Chloroform: 17,0695 grm Lösung hinterliessen 0,5435 grm Rückstand = 1 : 31.

2. Accton: 22,029 grm Lösung hinterliessen 0,104 grm Rückstand = 1 : 211.

3. Benzol: 21,440 grm Lösung hinterliessen 0,299 grm Rückstand = 1 : 71.

4. Eisessig: 19,109 grm Lösung hinterliessen 0,074 grm Rückstand = 1 : 257.

---

1) Annal d. Chem. und Pharm. Bd. 212, pag. 37.

5. Schwefelkohlenstoff: 14,4112 grm Lösung hinterliessen 0,0497 grm Rückstand = 1 : 290.

6. Officineller Aether 0,72 sp. G.: 19,3545 grm Lösung hinterliessen 0,0385 grm Rückstand = 1:502.

7. Petrolaether: 20,997 grm Lösung hinterliessen 0,0062 grm Rückstand = 1 : 3333.

8. Absoluter Alkohol: 25,289 grm Lösung hinterliessen 0,01 grm Rückstand = 1 : 2528.

Die Resultate beider Versuchsreihen, der besseren Vergleichung wegen, neben einander gestellt zeigen folgendes Bild:

Es löst sich

	der Flechtenfarbstoff,	die Chrysophansäure in:
Chloroform . . .	= 1 : 221	= 1 : 31
Aceton	= 1 : 442	= 1 : 211
Benzol	= 1 : 820	= 1 : 71
Eisessig	= 1 : 1091	= 1 : 257
Schwefelkohlenstoff	= 1 : 1608	= 1 : 290
Officinellem Aether	= 1 : 4689	= 1 : 502
Petrolaether . .	= 1 : 6988	= 1 : 3333
Absolutem Alkohol	= 1 : 11436	= 1 : 2528

Die Chrysophansäure erweist sich demnach als der bedeutend leichter lösliche Körper von beiden. Die Unterschiede in der Löslichkeit sind so grosse, dass sie allein schon die gänzliche Verschiedenheit beider zu beweisen vermögen.

Elementaranalysen.

Zu den Elementaranalysen war der Farbstoff anhaltend bei 120° C. getrocknet worden. Die

Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt. Der hierbei zur Verwendung kommende Sauerstoff war vollständig rein und trocken, da derselbe durch den, mit conc. Kalilauge, conc. Schwefelsäure, Natronkalk, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid beschickten Reinigungsapparat streichen musste, bevor er ins Verbrennungsrohr gelangte.

I. 0,3055 grm Substanz gaben:
0,758 grm CO^2 = 67,66 % C.
0,132 „ H^2O = 4,81 % H.

II. 0,3155 grm Substanz gaben:
0,785 grm CO^2 = 67,85 % C.
0,139 „ H^2O = 4,91 % H.

III. 0,327 grm Substanz gaben:
0,815 grm CO^2 = 67,97 % C.
0,141 „ H^2O = 4,77 % H.

IV. 0,3085 grm Substanz gaben:
0,766 grm CO^2 = 67,71 % C.
0,135 „ H^2O = 4,86 % H.

V. 0,2145 grm Substanz gaben:
0,534 grm CO^2 = 67,76 % C.
0,095 „ H^2O = 4,91 % H.

im Mittel: 67,79 % C und 4,87 % H.

Moleculargewichtsbestimmung.

Die Bestimmung der Moleculargrösse geschah durch die Siedemethode nach E. Beckmann[1]),

1) Zeitschrift für phys Chem. 4. pag. 532–52.

die darauf beruht, dass der Siedepunkt einer Lösung proportional der Menge und umgekehrt proportional der Moleculargrösse der gelösten Substanz steigt. Als Lösungsmittel diente Benzol vom spec. Gew. 0,884 bei 15° C und normalem Siedepunkte. Die moleculare Erhöhung für 100 grm Lösungsmittel beträgt bei Benzol 26,7 und wird nach der Formel: $E = \frac{0{,}02 \times T^2}{W}$ ermittelt, worin T die absolute Siedetemperatur, W die latente Verdampfungswärme des Lösungsmittels bedeuten.

Das Moleculargewicht wurde nach der Formel:

$$M = \frac{E \times p}{dt}$$ berechnet.

In derselben bedeuten: E = Constante der molecularen Erhöhung. p = Anzahl Gramm-Substanz auf 100 grm Lösungsmittel. dt = gefundene Erhöhung. Zur bequemeren Handhabung war die Substanz in Pastillenform comprimirt und dann bei 120° C. getrocknet worden.

Benzol in Grammen.	Substanz in Grammen.	Beobachtete Erhöhung.	Gefundene Molecular-grösse.
63,8	0,3236	0,035	247
63,8	0,3962	0.04	264

Barometerstand 736—738,5 M. M.

Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung nach Raoult konnte ich wegen der Schwerlöslichkeit meiner Substanz in den dazu erforderlichen Lösungsmitteln nicht anwenden.

Für die Chrysophansäure aus Rhabarber sind von den verschiedenen Forschern recht abweichende Zahlen gefunden worden. Die Schwankungen für den Kohlenstoff liegen zwischen 67,8 und 70,87 %, für den Wasserstoff zwischen 3,9 und 4,6 %. Diese Schwankungen sind nach Liebermann hauptsächlich den der Chrysophansäure hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen zuzuschreiben.

Weil nun meine Analysen für den Farbstoff einen sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt und reichlich Wasserstoff ergaben, so befürchtete auch ich, eine nicht ganz reine Substanz analysirt zu haben. Deshalb stellte ich mir ein anderes Präparat durch Lösen des Farbstoffes in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure dar, welches, aus Benzol umkrystallisirt, unter obigen Bedingungen verbrannt, nachstehendes Resultat gab.

I. 0,261 grm Substanz gaben:
0,65 grm CO^2 = 67,89 % C.
0,1135 „ H^2O = 4,82 % H.

II. 0,264 grm Substanz gaben:
0,656 grm CO^2 = 67,76 % C.
0,117 „ H^2O = 4,92 % H.

Diese Analysen, die von dem früheren nicht verschieden sind, zeigen, dass meine Substanz rein war und durch diese Operation keine Ver-

änderung erlitt. Auch den Schmelzpunkt fand ich unverändert bei 190° C. Diese Zahlen können sich in keiner Weise mit der Chrysophansäure vereinbaren, die als ein Methyldioxyanthrachinon[1]) die Formel $C^{15}H^{10}O^4$ hat, welche 70,87% Kohlenstoff und 3,94% Wasserstoff verlangt.

Beiläufig bemerkt liess sich nach der Methode von Zeisel[2]), die auf Bildung und Nachweis von Jodmethyl beruht, welches auftritt, wenn die Methyloxylgruppe enthaltende, organische Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure erhitzt werden, kein Methyloxyl im Farbstoffe nachweisen. Allerdings ist auch in der Chrysophansäure das Methyl nicht durch die Methyloxylgruppe vertreten, und demnach dieser Versuch nicht beweisend. Da aber auch der Schmelzpunkt der Chrysophansäure viel niedriger liegt, so kann eine Identität zwischen ihr und dem Farbstoffe der hiesigen Physcia parietina nicht angenommen werden. Ich bemerke dazu, dass auch die Krystallform verschieden ist, denn Chrysophansäure krystallisirt nach Warren de la Rue und Müller[3]) aus Benzol in monoklinen Prismen, mein Farbstoff aber rhombisch. Auf die gänzlich verschiedene Löslichkeit ist schon früher hingewiesen worden.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 183, pag. 173.
2) Sitzungsberichte der Kaiserl. Akad. in Wien 1885.
3) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1857, pag. 516.

Dass es sich aber um ähnlich zusammengesetzte Körper handelt, geht aus dem gleichen Verhalten beider gegen conc. Schwefelsäure, Kali- und Natronlauge hervor. Da auch Emodin, Frangulinsäure, Purpurin, Alizarin und Chrysazin als Anthracenabkömmlinge hierin mit meiner Substanz übereinstimmen oder sich ähnlich verhalten, so kam es zunächst darauf an, auch in dieser das Anthracen nachzuweisen. Zu diesem Behufe erhitzte ich den Farbstoff mit Zinkstaub, wie von Liebermann beim Alizarin [1]) beschrieben, und erhielt ein Sublimat, welches, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Anthracens besass. Mit Pikrinsäure in Benzol gelöst, gab es die charakteristischen roten Krystalle. Durch reducirende Mittel wird ferner der Farbstoff entfärbt. Die ursprüngliche Farbe regenerirtsich aber, wenn das Reductionsprodukt einige Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung bleibt.

Diesen Reactionen zufolge reiht sich derselbe wohl den Oxyanthrachinonen an und zwar gleicht der Farbstoff einem Dioxyanthrachinon, wofür auch seine physikalischen Eigenschaften dafür sprechen. Oxyanthrachinone [2]) geben, sowohl in alkalischer Lösung, wie in Lösung von

1) Annal. d. Chem. u. Pharm., Supplbd. 7, pag. 297.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 19, pag. 2327—36.

conc. reiner Schwefelsäure, charakteristische Spektra, die auch zu ihrer Unterscheidung dienen. Monooxyanthrachinone haben nur verwaschene Auslöschungen, während Dioxyanthrachinone scharfe Streifenspektra zeigen. Meine Substanz gab, in conc., reiner Schwefelsäure gelöst, mit einem von Franz Schmidt und Haensch in Berlin construirten Bunsenschen Spektroskop (D5o) beobachtet, im grünen Lichte ein breites Absorptionsband, welches von 65 an über die Frauenhofer'sche Linie F. hinaus bis 105 reichte. Genauer betrachtet liessen sich zwei Dunkelheitsmaxima erkennen, die von 70 bis 80 und 90 bis 100 reichten. Dieses Spektrum hat nach der Tabelle Liebermann's [1]) die grösste Aehnlichkeit mit dem des Chrysazins, welches nur weiter nach Rot verschoben ist, d. h. von etwa 55 bis 90 reicht. Auch im Schmelzpunkte herrscht ziemliche Uebereinstimmung beider, da das Chrysazin bei 191° C schmilzt. Ebenso hoch liegt der Schmelzpunkt eines anderen Dioxyanthrachinons, des Chinizarins, bei welchem er zwischen 192 und 193° C. beobachtet wurde. Die durch die Siedemethode erhaltene Moleculargrösse 247 kommt gleichfalls einem Bioxyanthrachinon recht nahe ohne natürlich beweisend zu sein. Der constant

1) Ber. d. d. chem. Ges. Berl 19 pag. 2330 und 31.

gefundene hohe Wasserstoffgehalt meiner Analysen spricht aber dafür, dass sich der Farbstoff von einem hydrirten Anthracen ableitet.

Zur Zeit ist es mir leider nicht möglich, ausser den Resultaten der Elementaranalysen, welche die Anwesenheit eines hydrirten Anthrachinons wahrscheinlich machen, andere Beweise dafür zu bringen.

Ein Bromirungsversuch, welchen ich zu dem Zwecke unternahm um die vorhandenen Wasserstoffatome durch dieses Halogen zu ersetzen, wollte bei Zimmertemperatur kein befriedigendes Resultat geben. Erst durch Behandeln des Farbstoffes mit Brom und wenig Jod bei 180° C. unter Druck, erhielt ich ein Substitutionsprodukt von 52,55 % Bromgehalt. Dieser Bromgehalt würde ungefähr einem Tetrabromid zukommen, da ein solches ca. 57 % Brom verlangt. Er ist also hier nicht beweisend.

In Zukunft hoffe ich auf diesen Gegenstand zurückzukommen um obige vorläufig aufgestellte Vermutung zu begründen.

Dass der hohe Wasserstoffgehalt nicht einem, dem Farbstoffe noch bei 120° C. anhaftendem Wassergehalte zuzuschreiben ist, beweisen nachstehende Analysen, die mit einer anhaltend bei 150° C. getrockneten Substanz ausgeführt sind.

I. 0,323 grm Substanz gaben:

0,803 grm CO^2 = 67,80 % C.
0,141 „ H^2O = 4,85 % H.

II. 2,57 grm Substanz gaben:
0,641 grm CO^2 = 67,70 % C.
0,119 „ H^2O = 5,13 % H.

Diese Versuche habe ich angestellt, weil nach der Angabe von Liebermann[1]) viele Farbstoffe erst nach anhaltendem Trocknen bei mindestens 150° C. richtige Zahlen geben. Diese Angabe bezieht sich, wie aus obigen Analysen ersichtlich, nicht auf meine Substanz, die, wie ein weiterer Versuch lehrte, wenn sie bei 110° C. längere Zeit hindurch getrocknet war, auch bei 165° C. keine Gewichtsabnahme zeigte.

Acetylderivat.

Um die oben ausgesprochene Ansicht, dass der Farbstoff ein Bioxyhydroanthrachinon ist, zu beweisen, d. h. die Anzahl der vorhandenen Hydroxyle festzustellen, wurde eine Acetylirung desselben vorgenommen. Hierbei verfuhr ich nach der von Liebermann und Hörmann[2]) gegebenen Vorschrift, die ich in sofern modificirte, dass ich die Substanz nicht mit der dort angegebenen Menge essigsauren Natrons und Essigsäureanhydrids in einem Kol-

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 183, pag. 161.
2) Ber. d. deutschen chem. Ges. Bd. 11, pag. 1619.

ben mit Rückflusskühler kochte, sondern in einer Druckflasche bei 150° C. andauernd erhitzte. Das durch Waschen mit Wasser vom essigsaurem Natron und dem, im Ueberschuss zugesetzten Essigsäureanhydrid befreite Acetylprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisirt und getrocknet. Dasselbe bestand aus einem gelben, krystallinischen, bei 155° C. schmelzendem krystallinischen Pulver.

Die Menge des aufgenommenon Acetyls bestimmte ich nach der von Hugo Schiff[1]) mitgetheilten Methode.

Dieselbe beruht darauf, dass die Acetylderivate durch andauerndes Kochen mit wässerigen Lösungen caustischer Alkalien und alkalischer Erden so zersetzt werden, dass sich der ganze Acetylgehalt als Acetat abscheidet, wo dann durch Bestimmen der Base die Essigsäuremenge gefunden wird und auf Acetyl umzurechnen ist. Selbstredend muss bei der Wahl der Base die Natur des betreffenden Körpers berücksichtigt werden und es ist die Methode nicht überall anwendbar. Durch mehrstündiges Kochen mit Barythydrat, welches mir im vorliegenden Falle hierzu am geeignetsten erschien, wurde das Acetylprodukt verseift.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 154, pag. 10.

Die Lösung des essigsauren Baryums wurde durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid und Filtriren vom überschüssig zugesetzten Baryt und dem abgeschiedenen Farbstoffe befreit und in einer Platinschale zur Trockne eingedampft. Hierdurch wurden die letzten Spuren des in Lösung gegangenen kohlensauren Baryums niedergeschlagen. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt und im Filtrate das essigsaure Baryum mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryums berechnete ich die Menge des aufgenommenen Acetyls.

Im Mittel zweier Versuche gab 1 grm des Acetylproduktes 0,653 grm $BaSO^4$, was 0,241 grm Acetyl = 24,1 % entspricht. Die Formel des Diacetylproduktes [$C^{14}H^8(C^2H^3O)^2O^4$ angenommen] beansprucht 26,38 % Acetyl.

Obgleich nun meine Zahl um 2 % von dieser abweicht, kommt sie derselben immerhin nahe genug um die angenommene Anzahl Hydroxyle wahrscheinlich zu machen. Was ihre Stellung anbetrifft so scheinen sie, wenn ich mich der Ansicht Liebermanns [1]) anschliesse, auf beide Benzolkerne verteilt zu sein, da durch anhaltende Oxydation des Farbstoffes mit rauchender Salpetersäure

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 183, pag. 201.

keine Phtalsäure auftritt. Dieselbe wird aber erhalten, wenn, wie beim Alizarin, beide Hydroxyle in einem Benzolkern liegen.

Nitroprodukt.

Da ich aus Mangel an Substanz eine Elementaranalyse des durch die Destillation mit Zink erhaltenen Anthracens unterlassen musste, so war ich bestrebt noch auf anderem Wege die Anwesenheit von Anthracen im Farbstoffe zu beweisen. Chrysaminsäure entsteht aus dem Chrysazin durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure. Im Chrysazin hat aber L i e b e r m a n n das Anthracen, durch die Zinkstaubreaction nachgewiesen. Meine Aufgabe war nun das Nitroprodukt des Farbstoffes auf seine Identität mit der Chrysaminsäure als einem Anthracenabkömmling, zu prüfen.

Der Farbstoff löste sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure, wobei eine geringe Erwärmung eintrat. Nach einiger Zeit, schneller beim Erhitzen, schied sich das Nitroprodukt teilweise als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Vollständig war die Abscheidung durch Wasserzusatz. Die ausgeschiedene Masse wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Zur Analyse gelangte eine bei 120° C. getrocknete Substanz, die, nach der Kjeldahl'schen

Methode bestimmt, im Mittel nur 7,53 % Stickstoff gab, während Chrysaminsäure 13,33 % Stickstoff verlangt. Dieses Resultat war zu erwarten da, nach Arnold und Wedemeyer [1]), Körper, die den Stickstoff im Molecül ringförmig gebunden enthalten, denselben nur teilweise als Ammoniak abgeben. Diese Behauptung fand ich durch die Anwendung der Methode von Dumas bestätigt. Zum Auffangen und Messen des nach dieser Methode entwickelten Stickstoffs benutzte ich den von Zulkowsky [2]) zusammengestellten Apparat, wobei ich genau nach der Beschreibung verfuhr. Die Berechnung des Stickstoffs aus dem gefundenen Volum geschah nach der Formel:

$$\text{N in Proc.} = \frac{V\,(B - t)}{760\,(1 + 0{,}003665 \times T)} \times 0{,}0012562\,\text{grm}\,\frac{100}{g}$$

worin V das ermittelte Volum des Stickstoffs, B der Barometerstand, t die Tension des Wasserdampfes, T die Temperatur, g das Gewicht der gewonnenen Substanz. **0,195** grm Substanz gaben: 24 CC Stickstoff bei 20° C und 741 MM = 0,026744 grm oder 14,07 % Stickstoff. **0,245** grm. Substanz gaben: 30 CC Stickstoff bei 19° C und 733 MM = 0,03326419 grm oder 13,55 % Stickstoff. Aus diesen Zahlen, besonders der Analyse

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. v. Fres. Jhrg, 31, pag. 530.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 182 pag. 296,

II, ist ersichtlich, dass das Nitroprodukt des Farbstoffes dem Stickstoffgehalte nach, mit der Chrysaminsäure übereinstimmt. Als besonders charakteristisch für die Chrysaminsäure sind nach Stenhouse und Möller die roten Krystalle von chrysaminsaurer Magnesia, die ich auch durch Kochen des Nitroprodukts mit kohlensaurer Magnesia erhielt. Durch Reductionsmitteln wie Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Schwefelalkalien giebt die Chrysaminsäure ein blaues Reductionsproduct, das Hydrochrysamid. Bei diesem Versuche diente mir als Reductionsmittel eine Lösung von Kaliumsulfhydrat.

In die kochende Löung wurde die Substanz eingetragen, wodurch sofortige Blaufärbung derselben eintrat. Beim Erkalten schied sich das dunkelblaue Reductionsprodukt aus , welches ausgewaschen und getrocknet, von schwarzblauer Farbe war. Dieses, wie das Magnesiumsalz habe ich der kleinen Mengen wegen nicht näher untersucht, sondern mich nur mit dem Auftreten derselben begnügt.

Den Schmelzpunkt des Nitrokörpers konnte ich nicht feststellen, da derselbe, wie auch die Chrysaminsäure, beim Erhitzen vor dem Schmelzen zersetzt wird. Auf Platinblech schnell erhitzt, verpuffen beide mit ziemlicher Heftigkeit.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das Nitroprodukt des Farbstoffes identisch mit der Chrysaminsäure ist, wodurch auch die Anwesenheit von Anthracen im Farbstoffe bewiesen wäre.

Obgleich die hier auf lebenden Bäumen, auf Holzwänden und auf Steinen vorkommenden Flechten botanisch identisch sind, so war es doch von Interesse zu erfahren, ob auch die Farbstoffe in ihnen gleich sind, da ja Stein in einer, auf Steinen vegetirender Art Chrysopikrin resp. Vulpinsäure aufgefunden hatte. Das Material zu diesen vergleichenden Versuchen wurde von Granitsteinen und alten Bretterzäunen gesammelt. Die aus ihnen isolirten Farbstoffe glichen einander und dem aus der Baumflechte dargestellten äusserlich vollkommen, auch im Verhalten derselben gegen conc. Schwefelsäure, Kali- und Natronlauge liessen sich keine Verschiedenheiten erkennen. Ebenso war das spektroskopische Bild wie früher beschrieben und auch der Schmelzpunkt lag bei 190° C.

Durch die Elementaranalyse, die ich fast zum Ueberfluss noch anwandte, da aus dem Angeführten schon zur Genüge hervorgeht, dass es sich um gleiche Stoffe handelt, erhielt ich nachstehende Zahlen:

0,327 grm Farbstoff der Steinflechte gaben:

0,814 grm CO^2 = 67,88 % C.
0,142 „ H^2O = 4,81 % H.

0.319 grm Farbstoff der Zaunflechte gaben:

0,792 grm CO^2 = 67,71 % C.
0,145 „ H^2O = 5,05 % H.

Hiermit wäre auch die Identität im Betreff der Farbstoffe bewiesen und die Angabe Stein's in Frage gestellt. Sollte Stein überhaupt eine Parmelia p. bearbeitet haben? Er sagt von seiner Flechte: „Sie wird nur als ein Anflug betrachtet, aus dem unter günstigen Umständen Parmelia parietina werden kann." Diese etwas ungenaue Angabe Stein's, gab Bolley die Veranlassung den Farbstoff der Wandflechte als identisch mit der Vulpinsäure zu erklären. Ich habe in der hiesigen Wandflechte nach den angeführten Methoden keine Vulpinsäure auffinden können, denn ich erhielt immer nur den im Vorstehenden beschriebenen Farbstoff, der als ein Anthracenabkömmling mit der Vulpinsäure nichts gemein hat. Die Vulpinsäure ist nach Spiegel[1]) ein Methylester der zweibasischen Pulvinsäure, die nach Volhard[2]) ein inneres Anhydrid der Diphenyl-Ketipinsäure ist. Nach Prof. R. Kobert[3]) ist die Vulpinsäure als ein Derivat der Oxalsäure zu betrachten.

1) Annal. d. Chem. Bd. 219 pag. 1.

2) J. Volhard. Ueber die Synthese der Vulpinsäure etc. Sep.-Abdr. aus den Verh. d. Naturf. Ges. zu Halle. Bd. 17. 1892.

3) R. Kobert. Sep.-Abz. a. d. Sitzungsb. d. Dorp. Naturf.-Ges. Jahrg. 18 p. 161.

Auch die physiologischen Eigenschaften beider sind ganz verschieden, denn 30 mg Vulpinsäure pro kg, Katzen innerlich gegeben, wirken, nach Prof. Kobert, schon tödtlich, während 2,0 grm des Farbstoffes völlig wirkungslos waren. Ebenso wirkungslos erwies sich ein Reductionsprodukt des Farbstoffes, welches entstand, wenn ich denselben in essigsaurer Lösung mit Zinngranalien und conc. Salzsäure behandelte, wobei ich genau nach der Vorschrift Prof. Liebermann's[1]) verfuhr. Das Reductionsprodukt war von schwefelgelber Farbe und in Benzol mit grüngelber Farbe äusserst schwer löslich. Den Schmelzpunkt desselben fand ich zwischen 215—220° C. liegend, da die hierbei eintretende Schwärzung der Substanz kein genaues Beobachten gestattete.

In conc. Schwefelsäure war der Körper mit gelber Farbe löslich, ebenso auch in verdünnter Kalilauge. In letzterer Lösung wurde das Reductionsprodukt schnell oxydirt, was an der bald eintretenden Rotfärbung der Lösung erkannt werden konnte, wenn man dieselbe offen stehen liess.

Es wäre von Interesse, auch den therapeutischen Wert des Farbstoffes und seines Reductionsproduktes als Antisepticum kennen zu lernen.

1) Ber. d. deut. chem. Ges. Bd. 21, pag. 436.

Auf die Arbeiten von Herberger und Thomson will ich nicht mehr zurückkommen, da das Parmelgelb und Parietin schon früher als identisch mit der Chrysophansäure[1]) von Rochleder und Heldt erkannt worden sind.

Rochleder und Heldt[2]) veröffentlichten eine genaue Beschreibung des gelben Farbstoffes der Parmelia parietina, den sie ja Chrysophansäure genannt haben. Aus ihrer Beschreibung geht unzweifelhaft hervor, dass ihre Chrysophansäure identisch mit dem Farbstoffe der hiesigen Physcia parietina ist, da alle von ihnen für ihre Chrysophansäure angegebenen Eigenschaften auch meiner Substenz eigen sind. Unter denselben Bedingungen verbrannt, gab ihre Chrysophansäure Zahlen, die von meinen Resultaten nur wenig abweichen.

	Rochleder und Heldt		R. Lilienthal
C	68,45	68,65	67,79
H	4,56	4,59	4,87

Den Herren Rochleder und Heldt ist insofern unrecht angethan worden, als man den Namen Chrysophansäure dem Farbstoff der Parmelia, dem sie denselben beigelegt, nicht gelassen hat. Schlossberger und Döpping[3]) sind es gewesen die den Namen Chry-

1) Gmelin, Handbuch d. org. Chemie. Bd. IV, Abt. II, pag. 1105.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, pag. 12.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 50, pag. 214.

sophansäure auf den gelben Körper, den sie aus dem Rhabarber isolirten, übertragen haben.

Auf Grund einiger Reactionen und einer Elementaranalyse, die ihnen allerdings die von Rochleder und Heldt für die Chrysophansäure gefundenen Zahlen gab, erklärten sie ihre Substanz als identisch mit derselben.

Rochleder und Heldt fanden ihre Chrysophansäure „in wässerigen Alkalien mit roter Farbe in geringer Menge löslich", während Schlossberger und Döpping vom Farbstoffe des Rhabarbers Folgendes sagen: „Alkalien lösen ihn leicht mit der Farbe der schönsten roten Tinte und zwar mit solcher Intensität, dass dieser Farbstoff einer der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien ist. . ." Ferner führen Rochleder und Heldt als Charakteristik ihres Farbstoffes an, dass derselbe durch conc. Salpetersäure in eine rote Substanz verwandelt wird, die sich in Ammoniak mit prachtvoll violettroter Farbe löst. Diese Reaction scheint Schlossberger und Döpping nicht gelungen zu sein, denn sie schreiben: „Durch conc. Salpetersäure wird der Körper mit gelber Farbe aufgenommen, durch Erhitzen damit zum Teil verändert, was sich durch die veränderte Farbe nach der Uebersättigung mit Ammoniak zu erkennen giebt."

Trotz dieser Widersprüche sprechen sie von einer grossen Uebereinstimmung beider Körper, die sie veranlasst auch ihre Substanz Chrysophansäure zu nennen. Zur Motivirung dieses Schrittes führen sie folgendes an: „Rochleder und Heldt haben den gelben Farbstoff der Parmelia parietina, recht zweckmässig Chrysophansäure genannt, ein Name, der sich jetzt besonders dadurch empfiehlt, dass er nicht die Hinweisung auf das Vegetabil an sich trägt, in welchem er zuerst aufgefunden wurde."

Weiter führen Schlossberger und Döpping als Beweis das Ergebniss einer Elementaranalyse an. Nun haben aber später Warren de la Rue[1]) und Müller als Begleiter der Rhabarber-Chrysophansäure Emodin aufgefunden, worauf hin die Berufung von Schlossberger und Döpping auf die Elementaranalyse sehr hinfällig wird, denn das Emodin enthält nach älteren Analysen (Rochleder) 66,55 % Kohlenstoff und 4,28 % Wasserstoff während Liebermann in der Rhabarber-Chrysophansäure 70,56 % Kohlenstoff und 4,17 % Wasserstoff gefunden hat. Nehme ich das Mittel dieser Analysen, so erhalte ich die

1) Jahresber. f. Chem. etc. 1857, pag. 516.

von Schlossberger und Döpping für die Rhabarber-Chrysophansäure gefundenen Zahlen 68,55 % C und 4,22 % H. Allerdings sind Schlossberger und Döpping zu entschuldigen, da sie das Emodin übersehen hatten, welches sie den Kohlenstoffgehalt ihrer Substanz so niedrig finden liess.

Auf Grund meiner Arbeit bin ich davon überzeugt, dass das Methyldioxyantrachinon mit Unrecht den Namen Chrysophansäure führt, da schon 1843 von Rochleder und Heldt ein ihm verwandter Körper so benannt worden ist.

Da dem Farbstoffe der Physcia parietina Körb. jetzt aber sein rechtmässiger Name nicht mehr zurückgegeben werden kann, so schlage ich vor ihn Chrysophyscin zu nennen, wodurch er zur Genüge charakterisirt wäre.

Schrader und Herberger beobachteten in der Flechte auch eine Zuckerart, die sie aber nicht von den anhaftenden Verunreinigungen befreien konnten. Thomson hatte sich eine „ziemliche Quantität Zucker in krystallinischen Körnern“ verschafft, ohne nähere Angaben über die Natur desselben zu machen. Auch ich fand in der Flechte eine süssschmeckende Substanz, die

aber schwierig rein zu erhalten war, so dass ich nur eine geringe Menge analysenrein erhalten konnte. In Wasser und in kochendem Alkohol von 85 % war der Körper löslich und schied sich hieraus beim Erkalten in feinen, weissen, glänzenden Nadeln wieder ab. Diese Krystalle, mit denen des Mannits vergleichen liessen keinen Unterschied zwischen beiden erkennen. Auch den Schmelzpunkt beider fand ich gleich, nach obiger Methode bestimmt bei 155 ° C. Der Körper war von rein süssem Geschmack, optisch inactiv und wirkte nicht reducirend auf alkalische Kupferlösung ein.

Leider stand mir von diesem Material so wenig zur Verfügung, dass ich mit demselben nur eine Elementaranalyse ausführen konnte. Die erhaltenen Zahlen kamen aber den für das Mannit berechneten so nahe, dass ich die fragliche Substanz, ohne Bedenken, als mit Mannit identisch erklären kann.

Ich erhielt aus 0,295 grm des bei 110 ° C. getrockneten Körpers 0,423 grm CO^2 = 39,10 % C und 0,211 grm H^2O = 7,95 % H während die Formel des Mannit $C^6H^{14}O^6$ 39,56 % Kohlenstoff und 7,69 % Wasserstoff verlangt.

Dieses Ergebniss war zu erwarten da ja Mannit gerade in den niedrig stehenden Pflanzen häufig angetroffen wird.

Die von mir im Vorstehenden als Vergleichsmaterial angeführten Praeparate stammten aus der reichhaltigen Sammlung des hiesigen pharmaceutischen Instituts und waren mir vom Director desselben Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff gütigst zur Verfügung gestellt worden, wofür ich an dieser Stelle meinen innigsten Dank ausspreche.

Thesen.

1. Zur chemischen Beurteilung eines Trinkwassers genügt in den meisten Fällen, neben der Bestimmung des Trockenrückstandes diejenige des Chlors, Ammoniaks, der salpetrigen und Phosphorsäure sowie der organischen Substanzen.
2. Bei Bestimmung der Hydroxyle einer organischen Verbindung kann aus der procentischen Zusammensetzung des Acetylderivates allein nicht die Anzahl derselben mit Sicherheit berechnet werden.
3. Zur Bestimmung von Salpetersäure bei Wasseranalysen fehlt zur Zeit eine genaue, schnell ausführbare Methode.
4. Die geringsten Spuren von Quecksilber sind in Körperteilen galvanisch nachweisbar.
5. Es lässt sich nicht mit Sicherheit nachweisen, ob zur Herstellung eines moussirenden Fruchtwassers destillirtes Wasser verwandt worden ist.
6. Bei Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia sind die Mengenverhältnisse der Fällungsmittel genau zu beobachten.